



ششمین همایش ملی پلیمر ایران (همپا ۱۴۰۰)، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ۵ و ۶ آبان ۱۴۰۰

بررسی اثر نوع و مقدار دوده بر خواص فیزیکی-مکانیکی لاستیک کلروپرن

سید سجاد فلاح^۱، سعید قلاتاشی^۲، علی دشتی^{۱،*}

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۲- آزمایشگاه آزمون های قطعات پلیمری، پژوهشکده نفت و گاز، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

dashti@um.ac.ir*

چکیده

در این پژوهش دو نوع دوده N330 و N550 برای بررسی خواص فیزیکی-مکانیکی آمیزه لاستیکی کلروپرن (CR) انتخاب شد. در آمیزه‌های لاستیکی CR از شتاب‌دهنده‌های اتیلن تیورا (ETU) و تترا متیل دی سولفید تیورام (TMTD) و سامانه پخت اکسید فلزی شامل اکسید روی و اکسید منیزیم استفاده شد. مقدار هر دو نوع دوده از ۳۰ تا ۷۰phr تغییر داده شد. آمیزه‌ها در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۵۰ و به مدت ۳۰ دقیقه پخت گردید. خواص فیزیکی-مکانیکی شامل سختی، مدول، استحکام کششی، ازدیاد طول و استحکام پارگی اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد با افزایش مقدار دوده در هر دو نوع دوده سختی و مدول افزایش یافته و ازدیاد طول و استحکام پارگی کاهش یافت. در هر دو نوع دوده استحکام کششی بیشینه در میزان ۴۰phr حاصل گردید. با تغییر مقدار دوده از ۳۰ به ۷۰phr افت استحکام پارگی به میزان ۳۵ و ۴۹ درصد به ترتیب در آمیزه‌های حاوی دوده N330 و N550 مشاهده شد. مقایسه تاثیر نوع و مقدار دوده در آمیزه‌های ولکانیده CR نشان داد که آمیزه حاوی دوده N330 استحکام پارگی و سختی بالاتر و آمیزه با دوده N550 دارای مدول، ازدیاد طول و استحکام کششی بالاتری می‌باشد.

کلمات کلیدی: کلروپرن، دوده، خواص فیزیکی-مکانیکی، اتیلن تیورا.



ششمین همایش ملی پلیمر ایران (همپا ۱۴۰۰)، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ۵ و ۶ آبان ۱۴۰۰

Investigation of Carbon Black Grade and Loading on Physical–Mechanical Properties of Chloroprene Rubber

Seyyed Sajjad Fallah^{1, 2}, Saeed Gholtashi^{1, 2}, Ali Dashti^{1, 2, *}

1-Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

2-Research Laboratory of Polymer Testing (RPT Lab.), Oil and Gas Research Institute, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

*dashti@um.ac.ir

Abstract

In this study for evaluation of physical-mechanical properties of chloroprene rubber (CR) two grades of carbon black (CB) including N330 and N550 were used. The chloroprene rubber compounds were prepared using ethylene thiourea (ETU) and tetramethyl thiuram disulfide (TMTD) as accelerators, zinc oxide and magnesium oxide as metal oxide curing system. The contents of both CBs were changed from 30 to 70 phr. The compounds were cured at 150°C for 30 minutes. The physical-mechanical properties of CR vulcanizates such as hardness, modulus, tensile strength, elongation at break and tear strength were determined. The results showed that hardness and modulus were increased and elongation at break and tear strength were decreased by increasing the contents of both CBs. The maximum tensile strength was obtained at 40 phr loading of CB in both grades. With increasing the loading of CB from 30 to 70 phr, the tear strength was decreased about 35 and 49% in compounds with CBs of N330 and N550 grades respectively. The comparison between grades and contents of CB in CR vulcanized compounds showed that compounds with N330 had higher hardness and tear strength and the other ones containing N550 had higher modulus, elongation at break and tensile strength.

Keywords: Chloroprene, Carbon black, Physical-mechanical properties, Ethylene thiourea (ETU).



ششمین همایش ملی پلیمر ایران (همپا ۱۴۰۰)، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ۵ و ۶ آبان ۱۴۰۰

۱- مقدمه

استحکام کششی نمونه‌ها بودند. علاوه بر این با افزایش دوده از مقدار ۳۰phr تا ۵۰phr کاهش استحکام پارگی مشاهده شد [۵]. اثر همزمان دو نوع دوده در حضور شتاب دهنده‌های ETU و TMTD برای آمیزه‌های لاستیکی CR تا کنون بررسی نشده است.

دستیابی به خواص فیزیکی-مکانیکی مناسب برای کاربردهای صنعتی لاستیک CR از اهداف اصلی این مطالعه می‌باشد. در این پژوهش، آمیزه‌های لاستیکی CR با سامانه پخت اکسید فلزی حاوی شتاب‌دهنده‌های ETU و TMTD تهیه گردید. خواص فیزیکی-مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی با دو نوع دوده N330 و N550 و در مقادیر مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش‌های تجربی

۲-۱- مواد

لاستیک CR مورد استفاده از گرید تجاری Blustar چین می‌باشد. دو نوع پرکننده دوده N330 و N550 از شرکت پارس کرین ساوه تهیه شد. ویژگی‌های دو نوع دوده مذکور در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: ویژگی‌های دوده مصرفی در این پژوهش

N550	N330	ویژگی
۴۰-۴۸	۲۶-۳۰	اندازه ذرات (nm)
۴۰±۵	۷۸±۵	مساحت سطح (m ² /g)
۱۲۱±۵	۱۰۲±۵	عدد جذب روغن (m ³ /g)

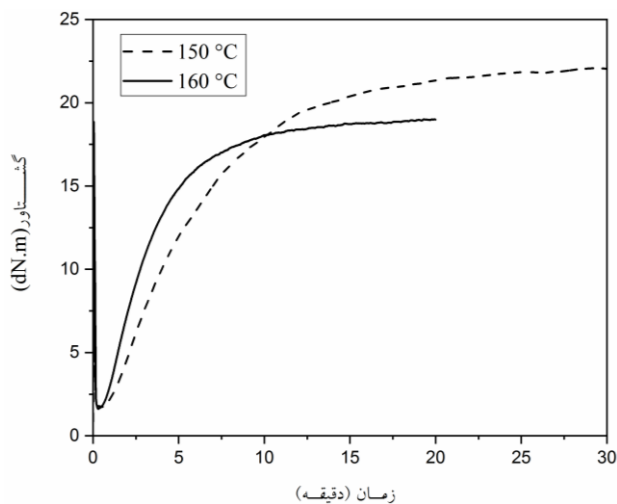
مواد آمیزه کاری شامل اکسید روی، اکسید منیزیم، شتاب‌دهنده‌های ETU، TMTD از منابع داخلی و روغن

لاستیک کلروپرن دارای خواص ویژه‌ای مانند مقاومت بسیار عالی در برابر روغن، مقاومت در برابر هوازدگی و مقاومت حرارتی بالا می‌باشد و معمولاً در قطعات لاستیکی اتومبیل مانند تسمه‌ها و شیلینگ‌ها به کار می‌رود [۱]. امروزه از پرکننده‌ها برای بهبود و کنترل خواص مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی و کاهش قیمت نهایی محصولات استفاده می‌کنند. استفاده از دوده بعنوان رایج‌ترین پرکننده در بسیاری از محصولات لاستیکی مرسوم می‌باشد. علاوه بر میزان سطح فعال و اندازه ذرات دوده، مقدار مصرفی آن در آمیزه یکی از مهم‌ترین پارامترهای تاثیرگذار در خواص فیزیکی-مکانیکی محصول نهایی است. پرکننده‌های فعال در بهبود خواص فیزیکی موثر هستند اما پرکننده‌های نیمه فعال یا غیر فعال به جهت کاهش هزینه‌ها استفاده می‌شوند. دوده N550 معمولاً می‌تواند خواص قابل قبولی را در ترکیب با CR ایجاد نماید [۲]. طبق مطالعات انجام شده آمیزه CR تهیه شده با سامانه پخت اکسید فلزی و حاوی ۰/۵ phr از ETU با افزایش مقدار دوده N660، مدول ۲۰٪ و سختی CR افزایش و ازدیاد طول آن کاهش یافت و در استحکام کششی CR یک مقدار بیشینه مشاهده شد [۳]. مارتینز و همکاران نیز با افزودن دوده N762 به آمیزه لاستیکی CR در استحکام کششی یک مقدار بیشینه مشاهده کردند [۴]. وانگ و همکاران با افزودن دوده N330 به آمیزه‌ای دو جزئی بر پایه لاستیک CR شاهد یک مقدار بیشینه در



ششمین همایش ملی پلیمر ایران (همپا ۱۴۰۰)، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ۵ و ۶ آبان ۱۴۰۰

در شکل ۱ نمودار رئومتر پخت برای آمیزه لاستیکی CR در دو دمای مختلف نشان داده شده است. در نمودار رئومتري آمیزه لاستیکی CR هیچ گونه برگشتی در انتهای نمودار رخ نداده است که این مسئله یکی از ویژگی‌های لاستیک CR می‌باشد. براساس رفتار پخت و فرآیندپذیری مناسب برای کاربرد صنعتی، دما و زمان پخت آمیزه‌های لاستیکی به ترتیب 150°C و ۳۰ دقیقه انتخاب گردید.



شکل ۱: رئومتري آمیزه لاستیکی CR حاوی ۵۰phr دوده N550

در جدول ۳ خواص فیزیکی-مکانیکی لاستیک CR شامل سختی، ازدیاد طول و مدول ذکر شده است. با توجه به نتایج جدول ۳ سختی و مدول نمونه‌ها با افزایش مقدار دوده افزایش یافته است. با افزایش مقدار دوده برهمکنش ماتریس پلیمری با دوده افزایش می‌یابد و دانستیه اتصالات عرضی هم بیشتر شده و می‌تواند موجب ترد شدن نمونه و افزایش تمرکز تنش شود و در نتیجه ازدیاد طول با افزایش مقدار دوده کاهش یابد. پس از اختلاط دوده‌های دارای ساختار بالاتر با لاستیک، کلوخه‌ها در اثر نیروهای برشی می‌توانند شکسته شده و به صورت خوشه در بیایند و در

DOP از برند LG کره تهیه شد. فرمولاسیون آمیزه‌های تهیه شده در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲: فرمولاسیون آمیزه‌های لاستیکی CR

مقدار دوده*					
۷۰	۶۰	۵۰	۴۰	۳۰	
کد نمونه					نوع دوده
N5C70	N5C60	N5C50	N5C40	N5C30	N550
N3C70	N3C60	N3C50	N3C40	N3C30	N330

*Part per hundred of rubber (phr)

مقادیر سایر اجزا آمیزه‌های لاستیکی CR شامل ۱۰phr اکسید روی، ۸phr اکسید منیزیم، ۲phr اسید استتاریک و ۱۵phr DOP می‌باشد.

۲-۲- تهیه آمیزه و اندازه‌گیری خواص

برای تهیه آمیزه لاستیکی CR از آسیاب دو غلطکی استفاده شد. دمای اختلاط بین 30°C - 60°C بود و فرآیند اختلاط با سرعت اختلاط ۳۵-۳۰ rpm و زمان ۲۵ دقیقه انجام گردید. ارزیابی رفتار پخت توسط دستگاه رئومتر MDR مدل SMD-200B شرکت سنتام انجام شد. براساس داده‌های رئومتري دما و زمان پخت انتخاب شد و آمیزه‌های تهیه شده تحت عملیات پرس فشاری به وسیله پرس ۵۰ تن در دمای 150°C در زمان ۳۰ دقیقه پخت گردید. برای اندازه‌گیری استحکام کششی و استحکام پارگی از دستگاه کشش ۲ تن و برای تست سختی از دستگاه سختی سنج استفاده شد. آزمون‌های استحکام کششی، استحکام پارگی و سختی به ترتیب براساس استانداردهای ASTM D624، ASTM D412 و ASTM D2240 انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث



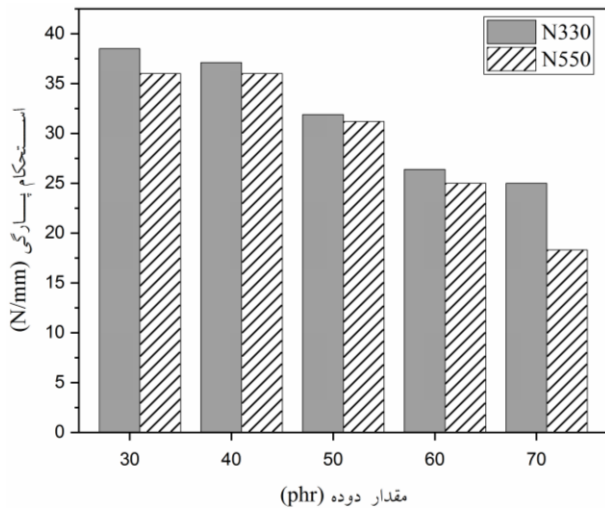
ششمین همایش ملی پلیمر ایران (همپا ۱۴۰۰)، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ۵ و ۶ آبان ۱۴۰۰

احتمال ایجاد تمرکز تنش در سطح نمونه افزایش یافته و استحکام پارگی نمونه‌ها افت پیدا کرده است.

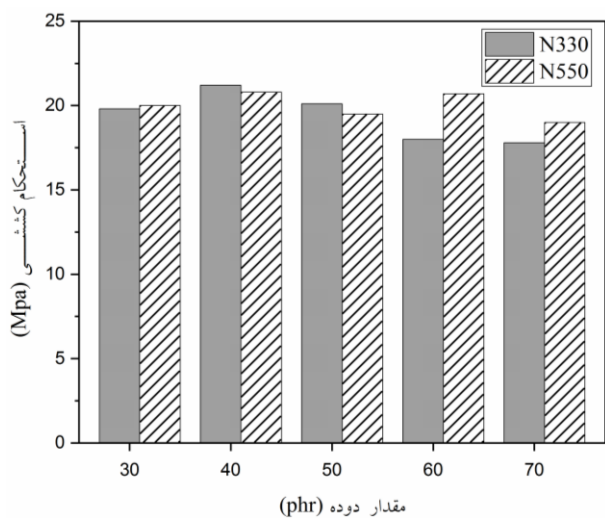
مقایسه با دوده‌هایی با ساختار پایین تعداد صفحه‌های جدید بیشتری ایجاد کنند که این مسئله سبب افزایش لاستیک مقید در آمیزه لاستیکی می‌گردد.

جدول ۳: خواص فیزیکی-مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی CR در

مقادیر مختلف دوده



شکل ۲: استحکام پارگی آمیزه لاستیکی CR در مقادیر مختلف دوده در شکل ۳ با افزایش مقدار دوده در هر دو نوع دوده، استحکام کششی به یک مقدار بیشینه در ۴۰ phr رسیده است. احتمالاً افزایش بیش از حد دانسیته شبکه عرضی، متراکم شدن شبکه پلیمری و تمرکز تنش در نمونه علت افت استحکام کششی در مقادیر بیشتر از ۴۰ phr می‌باشد.



شکل ۳: استحکام کششی آمیزه‌های CR در مقادیر مختلف دوده دوده با ساختار بالا موجب تشکیل آسان‌تر شبکه‌های

مقدار دوده (phr)	N550			N330		
	مدول در ۱۰۰٪ شکست (Mpa)	ازدیاد طول در شکست (%)	سختی Shore (A)	مدول در ۱۰۰٪ شکست (Mpa)	ازدیاد طول در شکست (%)	سختی Shore (A)
۳۰	۳/۷	۳۹۵	۵۴	۳/۵	۳۸۴	۵۴
۴۰	۶	۳۱۵	۵۹	۴/۵	۳۴۶	۵۹
۵۰	۵/۸	۲۶۷	۶۳	۶	۲۴۴	۶۹
۶۰	۸	۲۰۲	۷۱	۷	۱۸۵	۷۴
۷۰	۹/۹	۱۵۲	۷۷	۷/۶	۱۷۳	۷۷

افزایش لاستیک مقید موجب کاهش تعداد زنجیره‌هایی که می‌توانند آزادانه حرکت کنند می‌گردد و در نتیجه مدول الاستیک افزایش می‌یابد [۶]. بر این اساس و با توجه مشخات دوده‌ها در جدول ۱ و داده‌های جدول ۳، مدول الاستیک دوده N550 با ساختار بالاتر بیشتر از دوده N330 می‌باشد. از طرفی میزان لاستیک مقید با کاهش اندازه ذرات دوده افزایش می‌یابد و در نتیجه موجب کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمر شده و باعث افزایش سختی آمیزه می‌شود [۶]. احتمالاً سختی دوده N330 با ذرات کوچک‌تر به همین دلیل از دوده N550 بیشتر بوده است. در شکل ۲ استحکام پارگی آمیزه‌های ولکانیسه CR برای دو نوع دوده مختلف گزارش شده است. مطابق شکل ۲ استحکام پارگی نمونه‌ها نیز با افزایش مقدار دوده در هر دو نوع دوده کاهش یافته است. احتمالاً به دلیل افزایش سختی آمیزه لاستیکی و کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری،



ششمین همایش ملی پلیمر ایران (همپا ۱۴۰۰)، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ۵ و ۶ آبان ۱۴۰۰

بیشتری می‌باشد. دوده با ساختار پایین سبب افزایش سختی و مقاومت پارگی بالاتر در نمونه‌های لاستیکی CR می‌گردد.

مرجع‌ها

- [1] K. Roy, M. N. Alam, S. K. Mandal, And S. C. Debnath, "Silica-Coated Nano Calcium Carbonate Reinforced Polychloroprene Rubber Nanocomposites: Influence of Silica Coating on Cure, Mechanical And Thermal Properties," J. Nanostructure Chem., Vol. 6, No. 1, Pp. 15–24, 2016.
- [2] R. C. Klingender, Handbook of Speciality of Elastomers. Crc Press, 2008.
- [3] D. C. Blackley, Synthetic Rubbers: Their Chemistry And Technology. London: Springer Science & Business Media, 2012.
- [4] A. F. Martins, S. M. De Menezes, L. L. Y. Visconte, And R. C. R. Nunes, "Mechanical And Dynamical Mechanical Properties of Chloroprene Rubber And Cellulose IIComposites," J. Appl. Polym. Sci., Vol. 92, No. 4, Pp. 2425–2430, 2004.
- [5] Y. Wang, X. Zhang, J. Oh, And K. Chung, "Effect of Carbon Black on Self-Crosslinking Network Structure of Polychloroprene Rubber And Epoxidized Natural Rubber Blends," Polym. Compos., P. 9, 2015.
- [6] Q. Li, Y. Ma, C. Wu, And S. Qian, "Effect of Carbon Black Nature on Vulcanization And Mechanical Properties of Rubber," J. Macromol. Sci. Part B, Vol. 47, No. 5, Pp. 837–846, 2008.
- [7] D. Ren, S. Zheng, F. Wu, W. Yang, Z. Liu, And M. Yang, "Formation And Evolution of The Carbon Black Network In Polyethylene/Carbon Black Composites: Rheology And Conductivity Properties," J. Appl. Polym. Sci., Vol. 131, No. 7, 2014.
- [8] T. A. Okel And W. H. Waddell, "Effect of Precipitated Silica Physical Properties on Silicone Rubber Performance," Rubber Chem. Technol., Vol. 68, No. 1, Pp. 59–76, 1995.

پرکننده-پرکننده و پرکننده-پلیمر نسبت به دوده با ساختار پایین می‌شود و شبکه ایجاد شده توسط پرکننده با ساختار بالا نسبت به پرکننده با ساختار پایین پایدارتر می‌باشد [7]. با توجه به این مسئله، افزایش کلی استحکام کششی و ازدیاد طول در دوده N550 نسبت به دوده N330 احتمالاً به این دلیل بوده است. طبق مطالعات انجام شده افزایش مساحت سطح پرکننده موجب افزایش برهمکنش پرکننده با ماتریس پلیمری شده و می‌تواند باعث افزایش استحکام پارگی گردد [8]. افزایش استحکام پارگی دوده N330 نسبت به دوده N550، می‌تواند به دلیل برهمکنش بیشتر ذرات دوده با زنجیرهای الاستومری باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تغییرات خواص فیزیکی-مکانیکی آمیزه لاستیکی CR در مقادیر مختلف دوده N330 و N550 بررسی گردید. همانطور که انتظار می‌رفت سختی و مدول نمونه‌ها در هر دو نوع دوده با افزایش مقدار دوده افزایش و ازدیاد طول در نقطه شکست کاهش یافت. استحکام پارگی نیز با افزایش مقدار دوده کاهش پیدا کرد. بیشترین مقدار استحکام کششی در هر دو نوع دوده در نمونه حاوی ۴۰ phr دوده بدست آمد که نشان داد افزایش دوده از یک مقداری به بعد موجب افت استحکام کششی می‌گردد. در مقایسه خواص دو نوع دوده، تاثیر اندازه ذرات، مساحت سطح و ساختار دوده‌ها بر روی خواص کاملاً مشهود بود که نشان از تاثیرگذاری خصوصیات دوده‌ها بر خواص نهایی آمیزه می‌باشد. بطور کلی می‌توان گفت که دوده با ساختار بالاتر دارای مدول، ازدیاد طول و استحکام کششی